

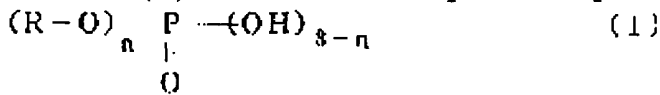
JP-A2-06287419

Name of invention (P.149)

The polybutyleneterephthalate composition

Claims (P.150 left column L1 ~L9)

1. The polybutyleneterephthalate composition which contain (A) the polybutyleneterephthalate as main component, (B) the epoxy compound having two or more epoxy groups inside of the molecule at the content of epoxy equivalent from 1 to 1000 eq/g and less than 20 percent by weight, and (C) the phosphorus compound expressed following general formula (I) from 0.01 to 5 percent by weight.



(Inside of the formula, n is 1 or 2, R is an organic group which the number of carbon is from 12 to 30.)

2. The polybutyleneterephthalate composition that contains (D) strengthening filler from 1 to 300 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polybutyleneterephthalate composition as claimed in claim 1.

Detail explanation of the invention

P.150 right column L.13 ~ P.150 right column L.17

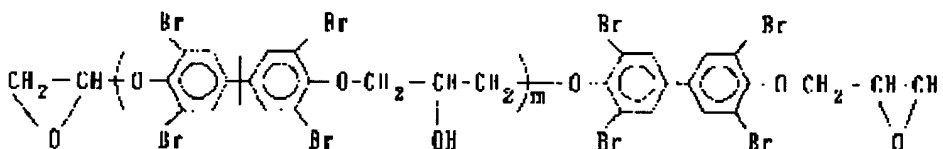
[The means for solving a problem] As the methods for solving the problems, the present inventors found that it can prevent increasing the viscosity by residence with containing the specific phosphorus compound to PBT containing epoxy compound, the present invention was achieved.

P.150 right column L.30 ~P.151 Left Column L.45(Explanation of epoxy compound and phosphorus compound)

[0007]If (B) The epoxy compound for use in the invention is the epoxy compound having two or more epoxy groups inside of the molecule, although it will be not specifically defined, but preferably, for example, such as the halogenated bisphenol A type epoxy compound expressed by the following general formula (II) which used as a flame retardant and the epoxy compound expressed the formula (III) which improved hydrolysis resistance. The amount of the epoxy compound is from 1 to 1000 eq/g relative to all the composition and preferably the amount less than 20 percent by weight relative to all the composition is suitable. If the epoxy equivalent weight is smaller than 1 eq/g, there is no effect of addition, if larger than 1000 eq/g, it is not able to prevent the

viscosity from increasing even though the phosphorus compound of the present invention is blended. Furthermore even if the epoxy equivalent weight is within the range of the present invention, when the amount of the epoxy compound is larger than 20 percent by weight, the mechanical property as PBT resin will be spoiled.

[0008]

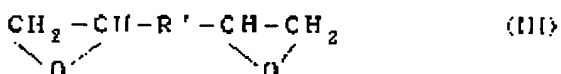


(II)

[0009]

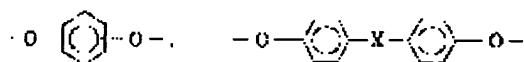
(Inside of the formula (II), preferably m is from 5 to 70, further more preferably from 7 to 40.)

[0010]

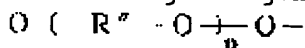


(III)

{Inside of the formula (III), R' is the diol residue of aromatic, aliphatic, or aliphatic cyclic. For example of the aromatic diol residue is following the general formula



(Herein, X are direct bond, -O-, -S-, -SO₂- or -CO-, or alkylene groups such as -CH₂-, -C(CH₃)₂-). For example of the aliphatic diol residue is following the general formula



(Inside of the formula p is integer, R'' is expressed the linear or branch alkylene groups.), concretely, the residue such as polyethyleneglycol, polypropyleneglycol, and polytetramethyleneglycol are preferable. Moreover, it may be the residue of aliphatic polyester. The example of the aliphatic cyclic diol residue is the residue such as cyclohexanediol.)

[0016]

The phosphorus compound of (C) are the phosphorus compounds with 5 valences expressed the general formula (I). R is an alkyl group of the number of carbon is from 12 to 30. Examples of thus phosphorus compounds are the cases that R is dodecyl, lauryl, myristyl, palmityl, stearyl and behenyl and so on. Especially the compounds that R = C₁₈H₃₇ and n = 1 or 2 inside formula (I) are preferable. The amount of blend is between 0.01 and 5 weight %. If the amount is less than 0.01 weight %, it is

ineffective. If it is over 5 weight %, the hydrolysis resistance property falls remarkably.

P.151 Right Column L.22 ~P.152 end line

[0019]

Example

Hereafter this invention is described in detail by examples. But without deviation from a summary, it is not limited to these. (A) PBT in this example was obtained on the ester interchange method using dimethyl terephthalate, 1,4-butanediol and tetrabutoxytitanate as catalyst and its intrinsic viscosity was 0.85 dl/g. (B) epoxy compound is the compound of the formula (III) (only on comparative example 5 and example 3, the compounds of formula (II) having average of n is between 4 and 5 were used). As the phosphorus compounds, the mixture of compounds of the formula (I), $R = C_{18}H_{37}$, $n = 1$ and $n = 2$ that average of n is between 1.8 and 1.9 were used. The amount of these additives are shown in the table 1 and the melt viscosity on each residence time, the melt viscosity after PCT test (the test that exposed in 24 hour under 2 atom and 100% humidity) and the tensile strength are shown in the table 2. In addition the melt mixing was carried out at 250 degrees C with the twin screw extruder. The melt viscosity was measured by capillograph of Toyoseiki. The measured conditions were temperature of 270 degrees C, shear speed of 91.2 sec^{-1} , orifice with internal diameter of 1 mm and a flat with length of 30 mm. The tensile strength was evaluated by ASTM-D-638 method. The flame test was evaluated by UL-94 perpendicular flame test method using test piece that thickness was 1/16 inch.

[0020]

Table 1

		PBT content (weight%)	Phosphorus compound (weight%)	Epoxy compound	
				Compound of Formula (II)	Compound of Formula (III)
Comparative example	1	100.0	-	-	-
	2	98.0	-	-	110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)
	3	99.9	0.10	-	-
	4	88.0	10	-	110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)
	5	75.0	0.05	70 $\mu\text{eq/g}$ (25 weight%)	-
	6*1	73.0	5	-	1200 $\mu\text{eq/g}$ (22 weight%)
Example	1	98.0	0.05	-	110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)
	2	98.0	0.10	-	110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)

	3	85.0	0.05	42 μ eq/g(15 weihgt%)	-
--	---	------	------	---------------------------	---

*1) Comparative example 6...The melt mixing was impossible.

[0021]

Table 2

		Melt viscosity on each residence time (poise)			Melt viscosity after PCT test (poise)	Tensile strength (kgf.cm-2)	Flame test
		After 3 min.	After 30 min.	After 60 min.			
Comparative example	1	1000	450	280	200	570	HB
	2	1600	4600	11000	1200	-	-
	3	820	330	120	180	-	-
	4	810	300	100	30	-	-
	5	1500	780	540	610	320	V0
Example	1	960	600	440	630	560	-
	2	990	430	300	380	560	-
	3	1100	480	370	530	580	V0

[0022]

[The effect of this invention]

The polyester resin composition of this invention does not show viscosity increase by epoxy compound and excels in mechanical property and molding property and so on.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287419

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P C	8933-4 J		
C 0 8 K 5/521	K K D	7242-4 J		
// (C 0 8 L 67/02 63:00)				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-76957	(71)出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)4月2日	(72)発明者	柴田 理 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成 株式会社茅ヶ崎事業所内
		(72)発明者	大山 一 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成 株式会社茅ヶ崎事業所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート組成物

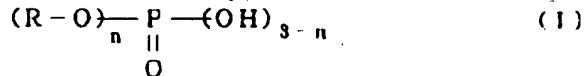
(57)【要約】

【構成】 (A) ポリブチレンテレフタレートを主成分とし、(B) エポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000 μ eq/gかつ20重量%以下、及び(C) 下記一般式で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とするポリブチレンテレフタレート組成物。

【効果】 本発明のポリブチレンテレフタレート組成物は、エポキシ化合物に起因する粘度増加が少なく、機械的物性、成形性等において優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリブチレンテレフタレートを主成分とし、(B) 分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000μeq/*



(式中、n=1または2、Rは炭素数12~30のアルキル基を表わす。)

【請求項2】 請求項1記載のポリブチレンテレフタレート組成物100重量部に対し、(D) 強化充填剤を1~300重量部配合することを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

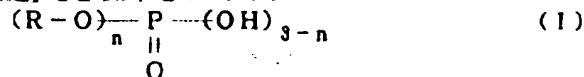
【産業上の利用分野】 本発明は溶融熱安定性が良好なポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略す。）組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 PBT樹脂はその優れた機械的物性及び成形加工特性の為に、電気・電子分野をはじめ、機械、自動車など様々な分野で利用されている。また、その耐加水分解性や難燃性の向上のために様々なエポキシ化合物が配合されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、このエポキシ*



【0006】 (式中、n=1または2、Rは炭素数12~30のアルキル基を表わす。)

本発明で用いられる(A)成分たるPBT樹脂は、芳香族ジカルボン酸あるいはそのジエステルと1,4-ブタンジオールを主たるジオール成分とするジオールとを公知の方法で反応させて得られる重合体である。具体的には、テレフタル酸あるいはテレフタル酸ジメチルを主成分とし、これとイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、セバシン酸、アジピン酸等を適宜併用してなる芳香族ジカルボン酸と、1,4-ブタンジオールを主成分とし、1,2-エタンジオールあるいはエチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサングリコール等を適宜併用してなるグリコールとを重縮合してなるものである。

*gかつ20重量%以下、及び(C)下記一般式(1)で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物。

【化1】

*リン化合物を含むPBTは、成形中に滞留部分で粘度上昇やゲル化を起こしやすく、それらが焼け異物となって成形品中に混入したり、流動性が低下して成形不良を生ずるなどといった問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる問題の解決手段としてエポキシ化合物を配合したPBTにさらに特定のリン化合物を配合することによって、滞留による粘度上昇が抑制されることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、(A)ポリブチレンテレフタレートの主成分とし、(B)分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000μeq/gかつ20重量%以下、及び(C)下記一般式(1)で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

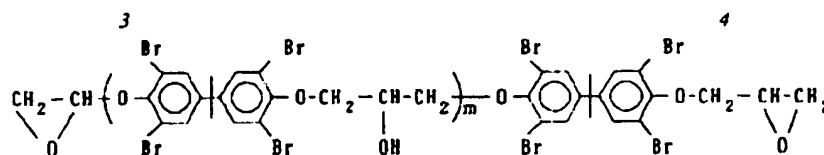
【0005】

【化2】

【0007】 本発明で用いられる(B)エポキシ化合物としては、分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、例えば、下記式(II)で表される難燃剤として用いられるハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ化合物や式(III)で示される耐加水分解性改良剤エポキシ化合物などが挙げられる。エポキシ化合物の配合量は、組成物全体に対し、1~1000μeq/gであり、好ましくは、全組成に対し20重量%以下が適当である。1μeq/g未満では添加の効果がなく、1000μeq/gを超えると本発明のリン化合物を添加しても粘度上昇を抑えられない。また、エポキシ当量がかかる範囲内であっても、エポキシ化合物自体の量が20重量%を超えるとPBT樹脂としての機械的特性が損なわれる。

【0008】

【化3】

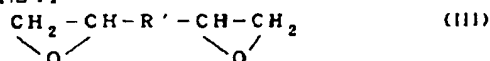


(II)

【0009】(式(II)中、mは好ましくは5~70、特に好ましくは7~40である。)

【0010】

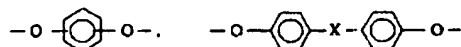
【化4】



【0011】(式(III)中、R'は芳香族、脂肪族、又は脂環式ジオール残基を表わす。芳香族ジオール残基の例としては、一般式

【0012】

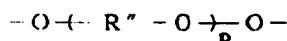
【化5】



【0013】(ここでXは、直接結合、-O-、-S-、-SO₂-若しくは-CO-、又は-CH₂-、-C(CH₃)₂-等のアルキレン基である。)が挙げられる。また、脂肪族ジオール残基としては、例えば、一般式

【0014】

【化6】



【0015】(式中、pは整数、R''は直鎖又は分岐のアルキレン基を表わす。)が挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の残基が好ましい。また、脂肪族ポリエステル残基であってもよい。脂環式ジオール残基としては、シクロヘキサングリオールの残基等が挙げられる。]

【0016】(C)のリン化合物とは一般式(1)で表される5価のリン化合物で、Rは炭素数12~30のアルキル基である。かかるリン化合物の例としては、Rがドデシル、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステア

リル、ベヘニル等の場合が挙げられるが、特に、式(1)中のR=C₁₈H₃₇でn=1あるいはn=2の化合物が好ましい。配合量としては、0.01~5重量%である。0.01重量%未満では添加効果がなく、5重量%を超えると耐加水分解性が著しく低下する。

【0017】本発明のPBT樹脂組成物には、更に必要に応じて(D)強化充填剤を上記混合物100重量部に対して1~300重量部配合しても良い。強化充填剤の例としては、代表的なものとしてガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、ガラス粉末、マイカ、タルク、カオリン、長石、黒鉛、金属粉などが挙げられる。上述した本発明の(A)、(B)、(C)及び(D)成分の配合は、特に限定されないが、押出機による熔融混練が好ましい。

【0018】本発明のポリエステル樹脂組成物には他の添加剤として、難燃剤、結晶核剤、着色剤、可塑剤、離型剤、滑剤、熱着色防止安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、カップリング剤などを用いることができ、さらに多種の添加剤を併用する事もできる。

【0019】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これらに限定されるものではない。本実施例で用いた(A)PBTはジメチルテレフタル酸と1,4-ブタンジオールから、テトラブトキシチタンを触媒としてエステル交換法で重合させたもので固有粘度が0.85dl/gのものである。(B)のエポキシ化合物としては式(III)の化合物(比較例5、実施例3のみ式(II)化合物で、式中のnの平均値が4~5のもの)、(C)のリン化合物としては式(1)でR=C₁₈H₃₇、n=1とn=2の化合物の混合物でnの平均が1.8~1.9のものを用いた。これらの添加量を表1に、各滞留時間におけるそれぞれの熔融粘度、PCTテスト(2気圧で100%の湿度下に24時間さらすテスト)後の熔融粘度、引っ張り強度を表2に示す。尚、熔融混練は250℃で二軸押し出し機を用いて行った。熔融粘度測定は東洋精機製のキャピログラフで測定した。測定条件は、温度270℃、剪断速度91.2sec⁻¹、用いたオレフィスは内径1mm、長さ30mmのフラットであった。引っ張り強度はASTM-D-638、燃焼試験は厚み1/16インチの試験片を用いてUL-94垂直燃焼試験法により行った。

【0020】

【表1】

表 1

	PBT 含有量 (重量%)	リン化合物 (重量%)	エポキシ化合物	
			式 (II) 化合物	式 (III) 化合物
比較例 1	100.0	—	—	—
比較例 2	98.0	—	—	110 μ eq/g (2重量%)
比較例 3	99.9	0.10	—	—
比較例 4	88.0	10	—	110 μ eq/g (2重量%)
比較例 5	75.0	0.05	70 μ eq/g (25重量%)	—
比較例 6 †1	73.0	5	—	1200 μ eq/g (22重量%)
実施例 1	98.0	0.05	—	110 μ eq/g (2重量%)
実施例 2	98.0	0.10	—	110 μ eq/g (2重量%)
実施例 3	85.0	0.05	42 μ eq/g (15重量%)	—

†1) 比較例 6・・・熔融混練不可能

【0021】

【表2】

表 2

	滞留時間における溶融粘度 (ポイズ)			PCTテスト 後の溶融粘度 (ポイズ)	引張強度 (kgf・cm ⁻²)	燃焼試験
	3分後	30分後	60分後			
比較例 1	1000	450	280	200	570	HB
比較例 2	1600	4600	11000	1200	—	—
比較例 3	820	330	120	180	—	—
比較例 4	810	300	100	30	—	—
比較例 5	1500	780	540	610	320	VO
実施例 1	960	600	440	630	560	—
実施例 2	990	430	300	380	560	—
実施例 3	1100	480	370	530	580	VO

【0022】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物はエポ

キシ化合物に起因する粘度増加がなく、機械的物性、成形性等において優れている。